

Ca₃Ta(Ga, Al)₃Si₂O₁₄ 単結晶の融液成長における Al-Ga の固液分配現象

Partitioning of Al-Ga complex during melt growth of Ca₃Ta(Ga, Al)₃Si₂O₁₄

東北大金研, (M2)坂野修平, (P) 小山千尋, 岡田純平, [○]宇田 聡

IMR, Tohoku Univ., Shuhei Sakano, Chihiro Koyama, Junpei Okada, [○]Satoshi Uda

E-mail: uda@imr.tohoku.ac.jp

ランガサイト型結晶は、A₃BC₃D₂O₁₄ 構造を持つ。圧電定数や電気機械結合係数が大きく優れた温度安定性を示し融点まで相転移が無いことなどから、主にランガタイトの組成を基本とした結晶を用いて自動車エンジンの内燃圧センサーの開発が行われている。特に、400 °C 以上の高温で高抵抗を維持するためにオーダー型 4 元系の CTGS (Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄) あるいは CNGS (Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄) 結晶に Al をドーブした結晶の研究が多く行われている。ここで Al ドープに関して検討しなければならない問題が2つある。まず、イオン半径から Al は6配位の B, C サイトや4配位の D サイトの複数にまたがって位置し、結晶がディスオーダー型になってしまう可能性がある。また、これに伴い結晶内の Al の分布が不均一になる可能性がある。

我々は、まず、結晶には酸素欠陥が存在しないという仮定のもとに B,C,D の各サイトの熱力学的自由度¹⁾を検討し。その結果 Al は、C サイトにのみ存在し Ga を置換することを明らかにした。次に、μ-PD 法で x = 0.0~1.0 の範囲で Ca₃Ta(Ga_{1-x}Al_x)₃Si₂O₁₄ 結晶 (CTGAS 結晶) を育成した。成長速度は 5mm/h なので界面での不純物の飽和により実効偏析係数が 1 となることはない。x > 0.8 になると結晶育成は困難となりクラックが発生する。DSC により融点を測定した。Al の量が増えるにつれて融点が上昇する (図 1)。育成結晶を成長軸方向に EPMA 分析を行うと Ca, Ta, Si は常に一定で原料組成と同じ値を示す。すなわち、育成組成は Ga-Al の擬二成分系のオーダー型結晶と考えることができる。ところが、Ga と Al の実効分配係数もすべての x に対して 1 となる。すなわち、Ga と Al の平衡分配係数はすべての x に対して 1 となる (図 2)。これは Al-Ga の擬二元系で液相線と固相線が一致するという奇妙な現象を示す。単純な熱力学的考察から融液中に Al-Ga の複合体からなる結晶中の C サイトに相応するような構造体が存在し、これが平衡分配係数 = 1 をもって結晶に分配し、C サイトとなることが示唆される。

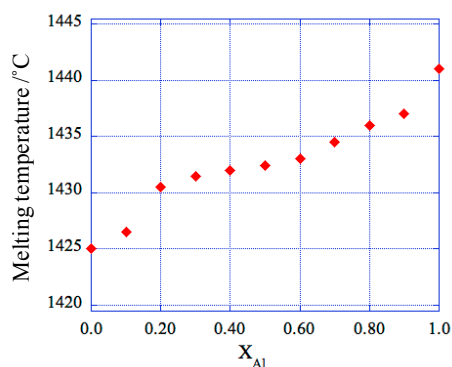


図 1 Ga/Al 比と CTGAS 結晶の融点の関係

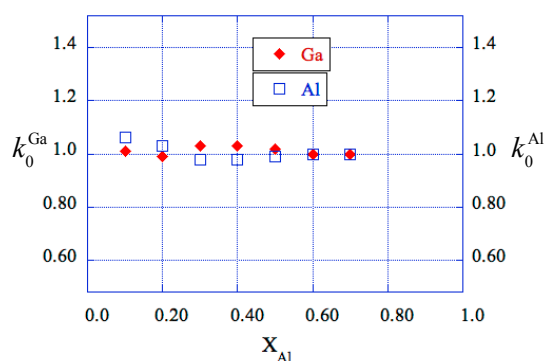


図 2 Ga/Al 比と Ga, Al の平衡分配係数の関係

1) S. Uda, Chapter 4 in Handbook of Crystal Growth, Vol. 1A, 2nd Ed. (Elsevier, 2014), T. Nishinaga Ed.